

GRAFT COPOLYMER AND COATING MATERIAL

Patent Number: JP10292020
Publication date: 1998-11-04
Inventor(s): MAMIYA TSUTOMU; TAKIHARA TOMOYUKI; KONDOU TERUMASA
Applicant(s):: HITACHI CHEM CO LTD
Requested Patent: ☒ JP10292020
Application Number: JP19970102816 19970421
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F290/12 ; C08F259/08 ; C09D127/22 ; C09D151/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a graft copolymer suitable for use in a coating material, excellent in weatherability, staining resistance, workability in coating, initial gloss, pigment dispersibility, water resistance, chemical resistance, etc., by polymerizing a monomer containing a specified ethylenically unsaturated monomer in the presence of a fluoro resin having a double bond through an ester bond.

SOLUTION: A hydroxy fluoro copolymer having a hydroxyl value of 0.57-250, desirably 3-120 and a fluorine content of 1-60 wt.% is reacted with an α , β -unsaturated carboxylic acid (anhydride) to obtain a fluoro resin having 0.001-0.055 mol, per 100 g of the resin, of double bonds through ester bonds. A monomer mixture comprising 0.01-20 wt.% ethylenically unsaturated monomer of the formula (wherein $R_{<1>}$ is H or methyl; $R_{<2>}$ is a monovalent organic group; and (m) is 1 or greater) and 0-89.99 wt.% other ethylenically unsaturated monomers is polymerized at 50-200 deg.C for 1-10 hr in the presence of 10-90 wt.% the obtained fluoro resin.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10292020 A**(43) Date of publication of application: **04 . 11 . 98**

(51) Int. Cl.

C08F290/12
C08F259/08
C09D127/22
C09D151/00

(21) Application number: **09102816**(22) Date of filing: **21 . 04 . 97**(71) Applicant: **HITACHI CHEM CO LTD**

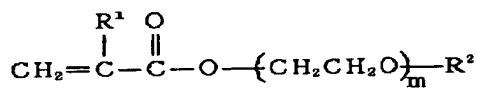
(72) Inventor: **MAMIYA TSUTOMU**
TAKIHARA TOMOYUKI
KONDOU TERUMASA

(54) **GRAFT COPOLYMER AND COATING MATERIAL** COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a graft copolymer suitable for use in a coating material, excellent in weatherability, staining resistance, workability in coating, initial gloss, pigment dispersibility, water resistance, chemical resistance, etc., by polymerizing a monomer containing a specified ethylenically unsaturated monomer in the presence of a fluoro resin having a double bond through an ester bond.

SOLUTION: A hydroxy fluoro copolymer having a hydroxyl value of 0.57-250, desirably 3-120 and a fluorine content of 1-60 wt.% is reacted with an α,β -unsaturated carboxylic acid (anhydride) to obtain a fluoro resin having 0.001-0.055 mol, per 100 g of the resin, of double bonds through ester bonds. A monomer mixture comprising 0.01-20 wt.% ethylenically unsaturated monomer of the formula (wherein R^1 is H or methyl; R^2 is a monovalent organic group; and (m) is 1 or greater) and 0-89.99 wt.% other ethylenically unsaturated monomers is polymerized at 50-200°C for 1-10 hr in the presence of 10-90 wt.% the obtained fluoro resin.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-292020

(43)公開日 平成10年(1998)11月4日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 F 290/12

C 0 8 F 290/12

259/08

259/08

C 0 9 D 127/22

C 0 9 D 127/22

151/00

151/00

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平9-102816

(22)出願日

平成9年(1997)4月21日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 間宮 勉

茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番老 日立

化成工業株式会社鹿島工場内

(72)発明者 滝原 知之

茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番老 日立

化成工業株式会社鹿島工場内

(72)発明者 近藤 輝優

茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番老 日立

化成工業株式会社鹿島工場内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

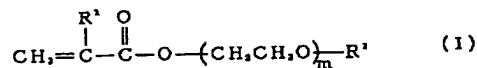
(54)【発明の名称】 グラフト共重合体及び塗料

(57)【要約】

【課題】 耐候性及び耐汚染性に優れ、且つ塗装作業性に優れた塗料に適したグラフト共重合体並びに初期光沢、顔料分散性、外観、耐候性、汚染性、耐薬品性等に優れた塗料を提供する。

【解決手段】 エステル結合を介して不飽和二重結合を有するフッ素含有樹脂(A)の存在下に、一般式(I)

【化1】

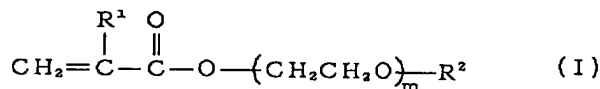


(但し、式中R¹は水素またはメチル基であり、R²は1価の有機基であり、mは1以上の整数を示す)で表されるエチレン性不飽和単量体(B)を含む単量体を重合してなるグラフト共重合体及びこのグラフト共重合体を溶媒又は分散媒に溶解又は分散してなる塗料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エステル結合を介して不飽和二重結合を有するフッ素含有樹脂(A)の存在下に、一般式(I)

【化1】



(但し、式中R¹は水素またはメチル基であり、R²は1価の有機基であり、mは1以上の整数を示す)で表されるエチレン性不飽和単量体(B)を含む単量体を重合してなるグラフト共重合体。

【請求項2】 フッ素含有樹脂(A)の不飽和二重結合の量が、樹脂(A)100g当り0.001~0.055モルである請求項1記載のグラフト共重合体。

【請求項3】 不飽和二重結合を有するフッ素含有樹脂(A)が、水酸基を有するフッ素含有共重合体とα、β-不飽和カルボン酸又はそれらの酸無水物との反応生成物である請求項1又は2記載のグラフト共重合体。

【請求項4】 水酸基を有するフッ素含有共重合体が、水酸基価0.57~250、フッ素含有率が1~60重量%のものである請求項3記載のグラフト共重合体。

【請求項5】 フッ素含有樹脂(A)10~90重量%の存在下に、一般式(I)で表わされるエチレン性不飽和単量体(B)0.01~20重量%及びその他のエチレン性不飽和単量体(C)0~89.99重量%からなる単量体混合物を重合するものである請求項1~4のいずれかに記載のグラフト共重合体。

【請求項6】 請求項1~5のいずれかに記載のグラフト共重合体を溶媒又は分散媒に溶解又は分散してなる塗料。

【請求項7】 さらに硬化剤を組み合わせてなる請求項6記載の塗料。

【請求項8】 硬化剤がアミノ樹脂及びイソシアネート含有化合物である請求項7記載の塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塗料等に有用なグラフト共重合体及びそのグラフト共重合体を含有してなる塗料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、塗料業界でも省資源、省エネルギーという観点から塗膜のメンテナンスフリー、即ち、高耐候性である塗料が強く要望されている。高耐候性塗料とするためには、高耐候性の顔料と共に高耐候性の樹脂が必要である。近年、フルオロオレフィン、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルキルビニルエーテル及びシクロヘキシルビニルエーテルを必須成分とする、溶剤可溶型フッ素含有共重合体が用いられている。従来の四フッ化エチレンを主成分とする樹脂に比べ、溶剤に可溶ということで、塗装作業性が良好であるため、常温硬化

可能な塗料用樹脂として使用されている。これは、従来のアクリル樹脂に比べ、耐候性は良好であるものの、耐汚染性、顔料分散性及び初期光沢等に劣るという問題があった。

【0003】このような問題を改良するために、水酸基含有フッ素重合体に反応性炭素-炭素二重結合を導入し、その存在下にエチレン性不飽和単量体を重合させてグラフト共重合体を製造する方法(特公昭59-46964公報)や、水酸基含有フッ素重合体にイソシアネート基含有不飽和化合物を反応させて不飽和基を導入し、次いでエチレン性不飽和単量体を重合してグラフト共重合体を製造する方法(特開平6-199937公報)等が知られている。これらの方法は顔料分散性及び初期光沢の改良には効果があるが、溶剤可溶型フッ素樹脂の耐汚染性の改善効果は不十分であるという問題がある。

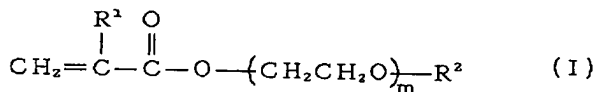
【0004】

【発明が解決しようとする課題】請求項1記載の発明は、以上の課題を解決するものであり、耐候性及び耐汚染性に優れ、且つ塗装作業性に優れた塗料に適したグラフト共重合体を提供するものである。請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明の効果に加えて、樹脂の外観、顔料分散性に優れたグラフト共重合体を提供するものである。請求項3記載の発明は、請求項1又は2記載の発明の効果に加えて、さらに、透明性及び顔料分散性により優れるグラフト共重合体を提供するものである。請求項4記載の発明は、請求項3記載の発明の効果に加えて、さらに、耐水性、顔料分散性等に優れるグラフト共重合体を提供するものである。請求項5記載の発明は、請求項1~4のいずれかに記載の発明の効果に加えて、さらに、耐水性、顔料分散性、耐薬品性、乾燥性等により優れるグラフト共重合体を提供するものである。請求項6記載の発明は、初期光沢、顔料分散性、外観、耐候性、汚染性、耐薬品性等に優れた塗料を提供するものである。請求項7及び8記載の発明は、初期光沢、顔料分散性、外観、耐候性、汚染性、耐薬品性等に優れた硬化性塗料を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、エステル結合を介して不飽和二重結合を有するフッ素含有樹脂(A)の存在下に、一般式(I)

【化2】



(但し、式中、R¹は水素またはメチル基であり、R²は1価の有機基であり、mは1以上の整数を示す)で表されるエチレン性不飽和単量体(B)を含む単量体を重合してなるグラフト共重合体に関する。

【0006】また本発明は、フッ素含有樹脂(A)の不飽和二重結合の量が、樹脂(A)100g当り0.00

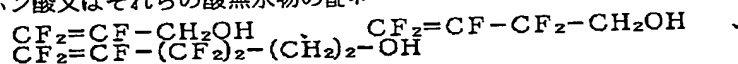
1~0.055モルである前記グラフト共重合体に関する。また本発明は、不飽和二重結合を有するフッ素含有樹脂が、水酸基を有するフッ素含有共重合体と α 、 β -不飽和カルボン酸又はそれらの酸無水物との反応生成物である前記グラフト共重合体に関する。また本発明は、水酸基を有するフッ素含有共重合体が、水酸基価0.57~250、フッ素含有率が1~60重量%のものである前記グラフト共重合体に関する。また本発明は、フッ素含有樹脂(A)10~90重量%の存在下に、一般式

(I) で表わされるエチレン性不飽和単量体(B)0.01~20重量%及びその他のエチレン性不飽和単量体(C)0~89.99重量%からなる単量体混合物を重合するものである前記グラフト共重合体に関する。

【0007】また本発明は、前記グラフト共重合体を溶媒又は分散媒に溶解又は分散してなる塗料に関する。また本発明は、さらに硬化剤を組み合わせてなる前記塗料に関する。また本発明は、硬化剤がアミノ樹脂及びイソシアネート含有化合物である前記塗料に関する。

【0008】本発明におけるエステル結合を介して不飽和二重結合を有するフッ素含有樹脂(A)としては、水酸基を有するフッ素含有共重合体と、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はそれらの酸無水物の反応生成物であるものが好ましい。この反応生成物は、両者を有機溶媒中で混合し、好ましくは50~200℃、より好ましくは100~150℃で、好ましくは30分間~50時間加熱する方法を利用して得ることができる。その際、エステル重合触媒、重合禁止剤等を使用しても良い。

【0009】 α 、 β -不飽和カルボン酸又はそれらの酸無水物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、それらの酸クロライド、モノアルキルエステル等、それらの酸無水物等が挙げられる。前記有機溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、メチルエチケトン、酢酸ブチル、酢酸エチル、セロソルブアセテート等が挙げられる。水酸基を有するフッ素含有共重合体と α 、 β -不飽和カルボン酸又はそれらの酸無水物の配*



等が挙げられる。

【0013】水酸基を有するフッ素含有共重合体は、その他の成分として、エチレン、プロピレン、イソブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、 n -酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、マレイン酸、フマル酸、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和酸、カルボキシエチルビニルエーテル、カルボキシプロピルビニルエーテル等のカルボキシアルキルビニルエーテル、それらのフッ素置換化合物、カルボキシアルキルオキシアルキルビニルエーテル、そのフッ素置換化合物等のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体などを共重合成分として含んでいてもよい。

【0014】水酸基を有するフッ素含有共重合体におい

* 合比は、得られるフッ素含有樹脂(A)100g当たり不飽和二重結合を0.001~0.055モル有するように調整することが好ましい。

【0010】フッ素含有樹脂(A)に使用する、前記水酸基を有するフッ素含有共重合体は、水酸基価が0.57~250のものが好ましく、3~120のものがより好ましい。水酸基価が0.57未満であると二重結合の導入が不十分になる傾向にあり、一方250を超えると溶媒に溶解したときに濁りが発生し、塗膜の耐水性が低下しやすくなる傾向にある。また、この共重合体はフッ素含有率が1~60重量%のものが顔料分散性等の点から好ましい。

【0011】前記水酸基を有するフッ素含有共重合体としては、フルオロオレフィン、ヒドロキシルアルキルビニルエーテル並びにアルキルビニルエーテル及び/又はシクロアルキルビニルエーテルを含む単量体混合物から得られる共重合体が好ましい。フルオロオレフィンとしては、モノフルオロエチレン、ジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、1,1-ビス(トリフルオロメチル)エチレン等のフルオロエチレンなどが挙げられる。また、ヒドロキシルアルキルビニルエーテルとしては、ヒドロキシルエチルビニルエーテル、ヒドロキシルプロピルビニルエーテル、ヒドロキシルブチルビニルエーテル、ヒドロキシルペンチルビニルエーテル、ヒドロキシルヘキシルビニルエーテル等及びこれらのアルキル基又はビニル基の水素をフッ素で置換したものなどが挙げられる。また、アルキルビニルエーテル及びシクロアルキルビニルエーテルとしては、シクロヘキシルビニルエーテル等が挙げられる。

【0012】ヒドロキシルアルキルビニルエーテルのうち、アルキル基又はビニル基の水素がフッ素で置換されたヒドロキシルアルキルビニルエーテルとしては、例えば、

【化3】

て、フルオロオレフィンは構成成分として40~60モル%含まれるのが好ましく、ヒドロキシルアルキルビニルエーテルは共重合体の水酸基価が0.57~250となるように含まれるのが好ましく、3~120となるように含まれるのがより好ましい。ここで、フルオロオレフィンが40モル%未満であると、耐候性改善の効果が低下しやすくなる傾向にあり、また、60モル%を超えると製造が困難になる傾向にある。また、水酸基価が0.57未満では二重結合の導入が不十分になる傾向にあり、250を超えるとヒドロキシルアルキルビニルエーテルの使用量が増えるため有機溶剤への溶解性が限られる傾向にある。有機溶剤への溶解性の点では、ヒドロキシルアルキルビニルエーテルは、共重合体中に構成成分とし

て15モル%以下であるのが好ましい。

【0015】また、シクロアルキルビニルエーテル及びアルキルビニルエーテルは、前記フッ素含有共重合体中に、合わせて5～60モル%になるように使用するのが好ましい。シクロアルキルビニルエーテル及びアルキルビニルエーテルが5モル%未満であると上記の共重合体が有機溶剤に溶解しにくくなる傾向があり、60モル%を超えるとフルオロオレフィン又はヒドロキシアルキルビニルエーテルの使用量が低下して耐候性等の効果が低下する傾向にある。また、シクロアルキルビニルエーテル及びアルキルビニルエーテルは、それぞれが該共重合体中に5～45モル%になるように使用するのが特性上さらに好ましい。前記その他の成分は、該共重合体中に30モル%以下で使用されるのが好ましい。その他の成分のうち、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体は、共重合体の酸価が0～20、さらには1.0～10になるように含まれるのが好ましい。ここで、酸価が20を超えると有機溶剤への溶解性が限られる傾向にある。なお、水酸基を有するフッ素含有共重合体としては、市販されているルミフロンLF-400、同LF-200（いずれも旭硝子株式会社製）等が好ましいものとして使用できる。

【0016】以上により得られるフッ素含有樹脂(A)は、100g当たり不飽和二重結合を0.001～0.055モル有するように調整するのが好ましく、0.002～0.035モル有するように調整するのがより好ましい。0.001モル未満では、単量体混合物を重合させる際にグラフト重合が困難となる傾向にあり、0.055モルを超えると重合させる際にゲル化が起こりやすくなる傾向にある。前記不飽和二重結合は、フッ素含有樹脂(A)中にエステル結合を介して存在していることが必要であり、その結果、透明性及び顔料分散性に優れる。なお、不飽和二重結合は、具体的にはビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基等が好ましい。

【0017】また、フッ素含有樹脂(A)は、重量平均分子量が1,000～200,000であるのが好ましく、10,000～100,000であるのがより好ましい。この分子量が1,000未満であると耐候性及び耐薬品性が低下する傾向があり、200,000を超えると単量体混合物を重合させる際にゲル化しやすくなる傾向がある。なお、本発明における重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によって測定し、標準ポリスチレン検量線を用いて求めた値である。

【0018】前記一般式(I)で表されるエチレン性不飽和単量体(B)において、R²は1価の有機基であるが、アルキル基、フェニル基又は置換フェニル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数が1～15のアルキル基、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基等のアルキル置換フェニル基(全体の

炭素数は7～15)等がより好ましく、炭素数1～3のアルキル基が特に好ましい。また、mは1以上であるが、好ましくは2～30の整数であり、塗膜強度の点からより好ましくは2～10である。

【0019】グラフト共重合体の製造に際し、(B)成分の使用量は、(A)、(B)及び(C)成分の総量に対して、0.01～20重量%が好ましく、0.1～10重量%がより好ましく、1～7重量%が特に好ましい。0.01重量%未満では耐汚染性改善の効果が低下する傾向にあり、20重量%を超えると塗膜の耐水性が低下する傾向がある。

【0020】その他のエチレン性不飽和単量体(C)は、任意成分であり必要に応じて使用される。(C)成分としてはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸セチル、アクリル酸ドデシル等のアクリル酸アルキルエステル、同様のメタクリル酸アルキルエステル、スチレン若しくはビニルトルエン、α-メチルスチレン、クロロスチレン等の置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、酢酸ビニル、マイレン酸ジアルキルエステル等を使用することができる。さらにアクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル等のアクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、メタクリル酸の同様のヒドロキシアルキルエステル、グリセリン、トリメチロールプロパン等の多価アルコールのモノアクリル酸エステル又はモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド又はそのアルキルエーテル化合物等の水酸基を有する不飽和単量体などを用いることもできる。また、必要に応じて、アクリルアミド、メタクリルアミド等の不飽和アミド、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート等のオキシラン基を有する重合性単量体などを用いることもできる。(C)成分は、

(A)、(B)及び(C)成分の総量に対して0～89.99重量%とするのが、他の成分を前記の範囲で用いることができるので好ましい。なお、不飽和アミド及び/又はオキシラン基を有する不飽和単量体を併用する場合は、多すぎると塗膜の耐水性が低下したり、反応溶剤が限定されたりする傾向が生じるため、(A)、(B)及び(C)成分の総量に対して30重量%以下で使用するのが好ましい。

【0021】グラフト共重合体は、上記(A)成分の存在下に(B)成分及び必要に応じて(C)成分を配合し重合させて得られる。ここで(A)成分は10～90重量%配合するのが好ましく、30～80重量%配合するのがより好ましく、(B)成分及び(C)成分の合計

10

20

30

40

50

(以下、「(BC)成分」と略す)を90~10重量%配合するのが好ましく、70~20重量%配合するのがより好ましい。ここで(A)成分と(BC)成分の比が、(A)成分/(BC)成分(重量比)で、10/90未満になると、塗膜の耐候性、耐薬品性等が低下する傾向にあり、90/10を超えると、初期光沢、顔料の分散性、乾燥性、他の樹脂との相溶性等が低下する傾向にある。

【0022】(A)成分の存在下での(BC)成分の重合は、必要に応じてトルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸セロソルブ、ブチルセロソルブ、1-ブタノール、2-ブタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等の有機溶剤を反応溶媒とすることができる。重合触媒として、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ビス-3,5,5-トリメチルヘキサノールパーオキシド、
10 α -ブチルクミルパーオキシド、ジ- α -ブチルパーオキシド、1,1-ジ- α -ブチルパーオキシド-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、 α -ブチルパーオキシド-2-エチルヘキサノエート、 α -ブチルパーオキシベンゾエート、ジ- α -ブチルパーオキシトリメチルアジペート、クメンヒドロパーオキシド、 α -ブチルヒドロパーオキシド等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、ジメチルアゾジイソブチレート等のアゾ系化合物があり、これらの一種又は二種以上が使用でき、この使用量は、好ましくは全単量体に対して0.1~10重量%、より好ましくは0.2~4重量%であり、反応条件は50~200℃で1~10時間加熱させることが好ましい。前記重合触媒は、重合温度、目的とする分子量及び分子量分布を得るため、また重合の完結、即ち残存モノマー減少のために、適宜選択される。

【0023】以上により得られるグラフト共重合体をさらに溶媒又は分散媒に溶解又は分散して、必要に応じてその他の成分を混合して塗料を製造することができる。溶媒又は分散媒としては、トルエン、キシレン、アルコール等の各種有機溶剤、水などが用いられる。グラフト共重合体の製造において用いられた溶媒をそのまま残存させてもよい。ラッカー塗料とする場合、有機溶媒に溶解させることができる。溶媒又は分散媒の量は特に制限されず、用途により適宜選択されるが、固形分が20~50重量%となるように溶媒又は分散媒を混合することが好ましい。

【0024】塗料として使用する場合、必要に応じてチタン白、カドミウムイエロー、カーボンブラック等の無機顔料、フタロシアニン系、アゾ系等の有機顔料などを添加することができる。これらを用いる場合、得られるグラフト共重合体に対して1~200重量%が好ましい。また必要に応じて、酸化防止剤、顔料分散剤、紫外線吸収剤等の添加剤を使用してもよい。このような塗料は、予め、グラフト共重合体と良く混練して使用するの

が好ましい。

【0025】また、アクリル樹脂塗料の硬化剤として知られている硬化剤、例えばアミノ樹脂、イソシアネート基含有化合物等と適宜組み合わせることで硬化系塗料とすることができる。硬化剤を用いる場合、硬化剤の種類により適した量は異なるが、グラフト共重合体に対して5~100重量%とするのが硬化性に優れ好ましい。硬化は、室温硬化型の場合、グラフト共重合体を含む成分と、硬化剤を混合し、室温で放置乾燥することにより行うことができる。また、熱硬化型とした場合は、焼付等により硬化することができる。

【0026】以上のようにして得られる塗料は、特に、木材、金属、スレート、瓦、自動車等の耐候性を必要とされるものの塗装用に適している。

【0027】

【実施例】次に、実施例により本発明を詳述する。なお、例中「部」及び「%」は、それぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。

【0028】合成例1

水酸基を有するフッ素含有共重合体としてルミフロンLF-400(旭硝子(株)製商品名、水酸基価47、酸価5、フッ素含有率約27%、重量平均分子量約80,000(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析:標準ポリスチレン換算)、クロロトリフルオロエチレン及びヒドロキシブチルビニルエーテルを含む単量体から得られた共重合体でありクロロトリフルオロエチレンは約50モル%含まれる)のキシレン溶液(加熱残分50%、比重1.4(g/cc)、粘度約800cps(常温))100部、無水マレイン酸0.25部及びキシレン1部を温度計、攪拌機及び環流冷却器を備えたフラスコに仕込み、50℃、1時間加熱し、さらに、120℃、2時間加熱し、エステル結合を介して不飽和二重結合を樹脂100g中に0.005モル有するフッ素含有樹脂溶液(加熱残分50%)を得た。この樹脂溶液は水酸基価23、酸価は5であった。

【0029】合成例2

水酸基を有するフッ素含有共重合体としてルミフロンLF-200(旭硝子(株)製商品名、フッ素含有率28%、水酸基価53、酸価0、重量平均分子量40,000(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析:標準ポリスチレン換算)、クロロトリフルオロエチレン及びヒドロキシブチルビニルエーテルの共重合体)のキシレン溶液(加熱残分60%、比重、1.13(g/cc)、粘度約2500cps(常温))83部、無水マレイン酸0.25部及びキシレン1部を用いて、合成例1に記載された方法に従い、エステル結合を介して不飽和二重結合を樹脂100g中に0.004モル有するフッ素含有樹脂溶液(キシレンで加熱残分50%に調整)を得た。この樹脂溶液は水酸基価26、酸価は2であった。

【0030】実施例1~6及び比較例1~3

表1及び表2に示す配合物を温度計、攪拌機、窒素ガス吹き込み管及び環流冷却器を備えたフラスコに仕込み、攪拌しつつ窒素気流下に100℃で6時間加熱し、次いで、過酸化ベンゾイル0.5部を添加した後、110℃で2時間加熱反応させ、共重合体を得た。その後キシレ*

＊ンを加え、適当な加熱残分に調整した。得られた共重合体の溶液の加熱残分、酸価及び水酸基価を表1及び表2に示す。

【0031】

【表1】

表 1

| 項 目 | No. | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 |
|---------------------|---------------------|------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 配 合 (重量部) | フッ素含有樹脂(A) | 合成例1で得た樹脂溶液 | 30 (固形分) | 50 (固形分) | 80 (固形分) | — | — |
| | | 合成例2で得た樹脂溶液 | — | — | — | 50 (固形分) | 50 (固形分) |
| | 単量体(B) | メタクリルエチルグリコルモノメタクリレート* | 1.0 | 7.0 | 5.0 | 2.0 | 5.0 |
| | 単量体(C) | メタクリル酸 | 2.0 | 2.0 | 1.5 | 2.0 | 0.5 |
| | | メタクリル酸メチル | 30.0 | 15.6 | 4.3 | 10.0 | 15.0 |
| | | メタクリル酸ブチル | 29.4 | 20.0 | 7.0 | 29.4 | 17.9 |
| | | スチレン | — | — | — | 2.0 | 5.0 |
| | アゾビスイソブチロニトリル(重合触媒) | メタクリル酸2-ヒドロキシエチル | 7.6 | 5.4 | 2.2 | 6.6 | 6.6 |
| | | キシレン(溶剤) | 1.28 | 0.8 | 0.32 | 0.8 | 0.8 |
| | | キシレン(溶剤) | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 特 性 | 加熱残分(%) | 40.5 | 40.0 | 40.1 | 40.5 | 39.9 | 40.0 |
| | 酸 価 | 6.0 | 6.3 | 4.9 | 5.9 | 1.8 | 4.5 |
| | 水 酸 基 価 | 19 | 19 | 19 | 25 | 25 | 24 |

* 商品名 FA-400M(日立化成工業(株)製、一般式(I)におけるm=9)

【0032】

※ ※【表2】

表 2

| 項 目 | No. | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|---------------------|---------------------|------------------------|-------------|------------|
| 配 合 (重量部) | フッ素含有樹脂(A) | 合成例1で得た樹脂溶液 | 50 (固形分) | 5 (固形分) |
| | | 合成例2で得た樹脂溶液 | — | — |
| | 単量体(B) | メタクリルエチルグリコルモノメタクリレート* | — | — |
| | 単量体(C) | メタクリル酸 | 2.0 | 2.0 |
| | | メタクリル酸メチル | 20.0 | 40.0 |
| | | メタクリル酸ブチル | 22.4 | 42.0 |
| | | スチレン | — | — |
| | アゾビスイソブチロニトリル(重合触媒) | メタクリル酸2-ヒドロキシエチル | 5.4 | 11.0 |
| | | キシレン(溶剤) | 0.8 | 1.52 |
| | | キシレン(溶剤) | 50 | 50 |
| 特 性 | 加熱残分(%) | 40.3 | 40.5 | 39.6 |
| | 酸 価 | 6.5 | 6.6 | 2.9 |
| | 水 酸 基 価 | 19 | 20 | 25 |

* 商品名 FA-400M(日立化成工業(株)製、一般式(I)におけるm=9)

【0033】評価

実施例1～6及び比較例1～3で得られたグラフト共重合体の溶液、合成例1で使用した水酸基を有するフッ素含有共重合体のキシレン溶液(比較例4とする)及び合成例2で使用した水酸基を有するフッ素含有共重合体のキシレン溶液(比較例5とする)を使用してイソシアネート硬化系塗料を製造し、試験を行った。共重合体の水酸基と硬化剤であるコロネートEH(イソシアネートブ

レポリマー、日本ポリウレタン(株)製のイソシアナト基が当モルになるように配合した。ボンデライト#144処理鋼板(日本テストパネル社製)バーコート#60で膜厚が30μmになるように塗布し、室温で1週間放置乾燥し、その塗膜性能を評価した。結果を表3及び表4に示す。

【0034】試験条件

(1) 樹脂外観

溶液状態

300ccのガラスビーカーにグラフト共重合体を取り、
23℃における樹脂溶液の状態（透明性）を目視で観察
し、下記の基準で評価した。

○…透明である

×…濁っている

フィルム状態

各溶液をガラス板に流し塗りして、20分間セッティン
グした後、108℃で3時間乾燥し、23℃における樹
脂フィルムの状態（透明性）を目視で観察し、下記の基
準で評価した。

○…透明である

*×…濁っている

【0035】(2) 初期光沢

作製した試験板の初期光沢（60度鏡面反射率）を光沢
計で測定した。

(3) 促進耐候性

作製した試験板をQ-U V促進耐候性試験機（米国、Q-
Panel社製）を使用し、50℃で4時間—結露50℃で
4時間のサイクル条件下に表3に示した所定時間紫外線
に暴露した後、60度鏡面反射率を測定し、以下の式で
光沢保持率を求めた。

【数1】

$$\text{光沢保持率} = \frac{\text{紫外線照射後の光沢}}{\text{初期光沢}} \times 100$$

【0036】(4) 顔料分散性

各溶液100部（固形分）と各顔料3部を混合し、三本
ロールで混練して、粒ゲージで粒径が5μm以下になる
まで混練した。続いて、調整した塗料を室温で7日間静
置し、顔料の分離（沈降性）性を調べた。顔料分散性に
ついては、下記の基準で評価した。

○…分離がない

△…若干分離がみられる

×…明確に分離している

【0037】(5) 耐薬品性（耐酸性）

作製した試験板を5%硫酸に浸漬し、240時間放置
し、塗膜外観（ふくれ、艶消え）を目視観察した。耐薬※

※品性については、下記の基準で評価した。

○…塗膜に異常なし

×…塗膜に異常発生

(6) 耐汚染性

1ヶ月屋外曝露した後に、塗膜を水洗し、汚れの落ち具
合を目視観察した。

○…塗膜の汚れがおちる

△…塗膜の汚れが少し残る

×…塗膜の汚れが落ちない

【0038】

【表3】

表 3

| 評価項目 | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 |
|---------------|-------------------|------|------|------|------|------|------|
| 樹脂外観 | 溶液状態 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | フィルム状態 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 初期光沢 | 60度鏡面反射率(%) | 84 | 84 | 83 | 85 | 86 | 85 |
| 促進耐候性 | 1,000時間後の光沢保持率(%) | 98 | 98 | 97 | 98 | 99 | 98 |
| | 2,000時間後の光沢保持率(%) | 98 | 98 | 98 | 98 | 98 | 97 |
| | 3,000時間後の光沢保持率(%) | 97 | 97 | 98 | 97 | 97 | 98 |
| | 4,000時間後の光沢保持率(%) | 96 | 98 | 99 | 98 | 98 | 99 |
| 顔料分散性 | カーボンブラック | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | シアニンブルー | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 弁 網 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐薬品性 (耐酸性) | 塗膜の状態 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐汚染性 | 塗膜の状態 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

【0039】

【表4】

表 4

| 評 価 項 目 | | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 |
|---------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 樹脂外観 | 溶 液 状 態 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | フ ィ ル ム 状 態 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 初期光沢 | 60度鏡面反射率(%) | 83 | 82 | 80 | 80 | 81 |
| 促進耐候性 | 1,000 時間後の光沢保持率(%) | 98 | 98 | 99 | 98 | 97 |
| | 2,000 時間後の光沢保持率(%) | 97 | 98 | 98 | 97 | 98 |
| | 3,000 時間後の光沢保持率(%) | 98 | 68 | 98 | 98 | 98 |
| | 4,000 時間後の光沢保持率(%) | 99 | 56 | 94 | 98 | 97 |
| 顔料分散性 | カーボンブラック | ○ | ○ | ○ | × | × |
| | シアニンブルー | ○ | ○ | ○ | × | × |
| | 弁 柄 | ○ | ○ | ○ | × | × |
| 耐薬品性 (耐酸性) | 塗 膜 の 状 態 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐汚染性 | 塗 膜 の 状 態 | × | × | × | × | × |

【0040】

【発明の効果】請求項1記載のグラフト共重合体は、耐候性及び耐汚染性に優れ、且つ塗装作業性に優れた塗料に適したグラフト共重合体である。請求項2記載のグラフト共重合体は、請求項1記載の発明の効果を奏し、さらに、樹脂の外観、顔料分散性に優れる。請求項3記載のグラフト共重合体は、請求項1又は2記載の発明の効果を奏し、さらに、透明性及び顔料分散性により優れる。請求項4記載のグラフト共重合体は、請求項3記載

の発明の効果を奏し、さらに、耐水性、顔料分散性等に優れる。請求項5記載のグラフト共重合体は、請求項1～4のいずれかに記載の発明の効果を奏し、さらに、耐水性、顔料分散性、耐薬品性、乾燥性等により優れる。請求項6記載の塗料は、初期光沢、顔料分散性、外観、耐候性、汚染性、耐薬品性等に優れる。請求項7及び8記載の硬化性塗料は、初期光沢、顔料分散性、外観、耐候性、汚染性、耐薬品性等に優れる。